

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002178

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-052468
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.2.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 6 日
Date of Application:

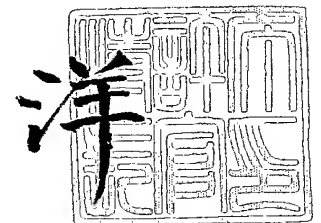
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 2 4 6 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 2 4 6 8]

出 願 人 日 本 製 紙 ケ ミ カ ル 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 NPC5193KW
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08F255/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社 開
 発研究所内
 【氏名】 関口 俊司
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社 開
 発研究所内
 【氏名】 藤高 央全
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社 開
 発研究所内
 【氏名】 長岡 秀明
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社 開
 発研究所内
 【氏名】 戸田 佐苗
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙ケミカル株式会社 開
 発研究所内
 【氏名】 藤野 謙一
【特許出願人】
 【識別番号】 502368059
 【住所又は居所】 東京都千代田区五番町 5 番地 1
 【氏名又は名称】 日本製紙ケミカル株式会社
 【代表者】 町原 晃
【代理人】
 【識別番号】 100074572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河澄 和夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100126169
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小田 淳子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012553
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0215587

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点 50～130℃のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体でグラフト変性された重量平均分子量が 15,000～200,000 の変性プロピレン樹脂であり、かつこの組成物中に不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体が、0.2～50 重量%含有されていることを特徴とする変性ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物 (A)、(メタ) アクリル酸エステル (B) でグラフト変性された重量平均分子量が 15,000～200,000 の変性プロピレン系ランダム共重合体であり、かつこの組成物中に (A)、(B) が各々 0.1～20 重量%、0.1～30 重量%含有されていることを特徴とする変性ポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 いずれか 1 項記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む接着剤。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 いずれか 1 項記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含むプライマー。

【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 いずれか 1 項記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む塗料用バインダー。

【請求項 6】

請求項 1 または請求項 2 いずれか 1 項記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含むインキ用バインダー。

【書類名】明細書

【発明の名称】変性ポリプロピレン樹脂組成物及びその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィン系基材同士及びポリオレフィン系基材と極性樹脂との接着性が優れ、比較的低温の熱圧着で優れた接着性を発現し、無タックを実現した非塩素系変性ポリプロピレンに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂は、安価で成形性、耐薬品性、耐水性、電気特性など多くの優れた性質を有するため、シート、フィルム、成形物等として、近年広く採用されている。しかし、これらポリオレフィン系樹脂からなる基材（以下、ポリオレフィン系基材）は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂等の極性基材とは異なり、非極性かつ結晶性であるため、塗装や接着が困難であるという欠点を有する。

【0003】

この問題に対し、塩素化ポリオレフィン樹脂をコーティング組成物として用いることにより、ポリオレフィン系基材との親和性を高め、接着性の向上をはかった方法もある。しかし、脱塩酸による安定性の問題や、近年の環境意識の高まりにより、塩素の使用が忌避される傾向がある等の問題を有している。

【0004】

そこで、塩素を用いない組成物として、不飽和カルボン酸変性をはじめとする酸変性ポリオレフィン樹脂が提案されている。しかし、従来の酸変性ポリオレフィン樹脂の中で、結晶性ポリオレフィン樹脂を原料として用いているものは、高温接着時の接着強度が高くタックもないが、低温接着では付着力が発現せず、溶液性も一般的に良くない。

【0005】

これらの課題を解決する為に、非晶性ポリオレフィン樹脂を原料として用いることが行われている。このような樹脂として、プロピレン系ランダム共重合体がよく用いられている。

【0006】

プロピレン系ランダム共重合体は、ポリプロピレン製造時に他のモノマーを添加することにより、ポリプロピレンの結晶性を崩したものである。しかし、プロピレン系ランダム共重合体の酸変性物は、付着力が低く、乾燥塗膜にはタックがありフィルム塗装後の巻き取り時にブロッキングするといった問題が避けられなかった。また、非芳香族溶剤への溶解性が悪いこと、芳香族溶剤には可溶であるが溶液の安定性が悪いこと等の問題があった。

【0007】

このような問題に対して、例えば、ポリオレフィン樹脂にグラフト変性された無水マレイン酸をはじめとする不飽和カルボン酸と、ポリエステルまたはアルコール等を反応させることにより、溶剤溶解性、溶液の長期貯蔵安定性等を改善したと報告されている（特許文献1参照。）。また、非晶性ポリオレフィン樹脂を不飽和カルボン酸とアクリル誘導体で変性することにより、付着力、溶剤溶解性、タック性等が改善したと報告されている（特許文献2参照。）。

【0008】

しかし、プロピレン系ランダム共重合体の製造において、従来より広く用いられているチーグラー・ナッタ触媒を用いた製造法では、一般的に精密な分子量・モノマー組成の制御が難しい為、得られたプロピレン系ランダム共重合体中には、低分子量でエチレン成分が比較的多い構造、あるいは、高分子量でプロピレン成分が比較的多い構造等も少なからず存在する。前者はタック性発現や付着力低下の要因であり、また、後者は溶剤溶解性悪化の要因である。因って、従来のプロピレン系ランダム共重合体の酸変性物では、得られ

る物性に限りがあった。

【0009】

【特許文献1】特開平11-217537号公報

【特許文献2】特開2002-173514号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、非極性基材、特に難付着性あるいは表面処理されていない非極性基材に対しても優れた付着性を有し、かつ無タック、芳香族及び非芳香族溶剤への溶解性、他樹脂との相溶性が良好であるといった特質を兼ね備えた樹脂を提供することにある。

【0011】

本発明者等は、本課題を解決するために鋭意検討を行った結果、メタロセン系触媒を重合触媒として得られたプロピレン系ランダム共重合体のうち、示差走査型熱量計(DSC)による融点(Tm)が50~130℃であるものを原料樹脂として、不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物でグラフト変性して得られることを特徴とする樹脂組成物により実現できることを見出し、この知見に基づいて本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0012】

このように本発明によれば、以下の(1)~(6)が提供される。

(1) メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点50~130℃のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸及び/またはその誘導体でグラフト変性された重量平均分子量が15,000~200,000の変性プロピレン樹脂であり、かつこの組成物中に不飽和カルボン酸及び/またはその誘導体が、0.2~50重量%含有されていることを特徴とする変性ポリプロピレン樹脂組成物。

(2) (1)記載のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸誘導体及び/またはその無水物(A)、(メタ)アクリル酸エステル(B)でグラフト変性された重量平均分子量が15,000~200,000の変性プロピレン系ランダム共重合体であり、かつこの組成物中に(A)、(B)が各々0.1~20重量%、0.1~30重量%含有されていることを特徴とする変性ポリプロピレン樹脂組成物。

(3) (1)又は(2)いずれか記載の変性ポリプロピレン樹脂組成物を含む接着剤。

(4) (1)又は(2)いずれか記載の変性ポリプロピレン樹脂組成物を含むプライマー。

(5) (1)又は(2)いずれか記載の変性ポリプロピレン樹脂組成物を含む塗料用バインダー。

(6) (1)又は(2)いずれか記載の変性ポリプロピレン樹脂組成物を含むインキ用バインダー。

【発明の効果】

【0013】

後述の実施例を用いた物性試験結果より、メタロセン触媒を重合触媒として製造したポリプロピレン樹脂を原料とした樹脂組成物は、従来のチーグラ・ナッタ触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体を原料とした樹脂組成物に比べ、付着性、溶剤溶解性に優れ、また、特に加温、加圧時でもタック性が無いことが分かる。

【0014】

メタロセン触媒を重合触媒として製造した低融点プロピレン系ランダム共重合体の特徴として、従来のチーグラ・ナッタ触媒を重合触媒として製造した低融点プロピレン系ランダム共重合体よりも分子量分布が非常に狭い(M_w/M_n =約2以下)ことが挙げられる。

【0015】

さらには、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性したプロピレン系ランダム共重合体も、従来のチーグラ・ナッタ触媒を重合触媒として製造した低融点プロピレン系ランダム

ム共重合体を原料とした変性プロピレン系ランダム共重合体よりも分子量分布が非常に狭いことが新たに判明した。低分子量成分は素材との付着性、タック性に不利になり、高分子量成分は溶剤溶解性に悪影響を及ぼす為、分子量分布の狭い本発明記載の樹脂組成物は、付着性、タック性、溶剤溶解性といった諸物性において、従来の低融点プロピレン系ランダム共重合体と比較して優れた結果を得るに至ったと考えられる。

【0016】

以上の結果より、本発明記載の樹脂組成物は非常に有用なものであるといえる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の原料であるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて、主成分であるプロピレンと、他の α -オレフィンとを共重合して得られた共重合体である。

【0018】

モノマーである他の α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数4以上のオレフィンからなる群から少なくとも1種を選択することができる。炭素数4以上のオレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。

【0019】

本発明の原料であるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造した、示差走査型熱量計(DSC)による融点(T_m)が、50~130℃、好ましくは60~100℃のプロピレン系ランダム共重合体である。130℃より高いと溶剤溶解性が低下する。50℃より低いと素材への付着性が低下する。このような低融点化プロピレン系ランダム共重合体を製造する方法として、例えば、主成分であるプロピレンと共に、エチレン及び炭素数4以上のオレフィンからなる群の少なくとも1種とを重合したプロピレン系ランダム共重合体がある。

【0020】

ここで使用されるメタロセン触媒とは、公知のものが使用できる。具体的には以下に述べる成分(A)及び(B)、さらに必要に応じて(C)を組み合わせて得られる触媒が望ましい。

- ・成分(A)；共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表3~6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。
- ・成分(B)；化合物(B)とメタロセン錯体(A)を反応させることにより、該メタロセン錯体(A)を活性化することのできる助触媒
- ・成分(C)；有機アルミニウム化合物。

【0021】

メタロセン触媒は、オレフィンの重合に際し、従来のチーグラ-ナッタ触媒と比較して、分子量分布が狭い、ランダム共重合性に優れ組成分布が狭い、共重合しうるモノマーの範囲が広いといった特徴がある。

【0022】

本発明におけるDSCによる T_m の測定は、セイコー電子工業製DSC測定装置を用い、約10mgの試料を200℃で5分間融解後、-60℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して融解した時の融解ピーク温度で評価した。

【0023】

樹脂としては、メタロセン触媒を用いて公知の方法で製造することができる。該プロピレン系ランダム共重合体の分子量には、特に制限はない。しかし、変性プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量が15,000~200,000となる必要がある。該プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量が200,000より大きい重合体でも、熱やラジカルの存在下で減成して、分子量を適当な範囲に調整する等の公知の方法で、使用可能になる。これらは、単独でも、複数を併用することもできる。

【0024】

不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物を用いることができ、好ましくは無水イタコン酸、無水マレイン酸である。これらの、変性プロピレン系ランダム共重合体中でのグラフト重量は、0.1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1～10重量%である。この範囲よりもグラフト重量が少ないとコーティング組成物の被着体に対する接着性が低下する。また、逆に多すぎると未反応物が多く発生するため好ましくない。

【0025】

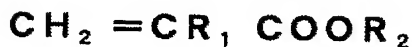
メタロセン触媒を製造触媒として用いたプロピレン系ランダム共重合体を不飽和カルボン酸誘導体及び／またはその無水物で変性することによりオレフィン系基材に対する良好な付着性を実現出来るが、加えて（メタ）アクリル化合物で変性することにより、付着性、ノントル溶剤への溶解性、他樹脂との相溶性といった物性が向上する。

【0026】

（メタ）アクリル化合物とは、分子中に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個含む化合物であり、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、アクリルアミド等が挙げられる。これらは単独でも、あるいは混合して使用することも出来、その混合割合は自由に設定することが出来る。特に、下記一般式で示される（メタ）アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種以上の化合物を、20重量%以上含むものが好ましい。この条件を充たすことにより、溶剤溶解性や他樹脂との相溶性が向上する。

【0027】

【化1】



（式中、 $\text{R}_1=\text{H}$ 又は CH_3 、 $\text{R}_2=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=8\sim 18$ の整数）

（メタ）アクリル化合物の変性ポリプロピレン樹脂（A）中のグラフト重量は、0.1～30重量%が好ましい。この範囲よりもグラフト重量が少ないと変性ポリプロピレン樹脂（A）の溶解性や他樹脂との相溶性、付着力が低下する。また、逆に多すぎると、反応性が高い為に超高分子量体を形成して溶剤溶解性が悪化し、ポリプロピレン骨格にグラフトしないホモポリマーやコポリマーの生成量が増加するため好ましくない。より好ましくは、0.5～20重量%である。

【0028】

変性プロピレン系ランダム共重合体を得る方法は、公知の方法で行うことが可能である。例えば、プロピレン系ランダム共重合体をトルエン等の溶剤に加熱溶解し、上記化合物を添加する溶液法や、バンパリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用して熔融したプロピレン系ランダム共重合体に上記化合物を添加する熔融法等が挙げられる。添加に際しては逐次添加しても一括添加してもかまわない。又、プロピレン系ランダム共重合体に不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体をグラフト重合する際に、反応助剤としてスチレン、o-、p-、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン等を添加することもできる。

【0029】

変性プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量は、15,000～200,000である。15,000より小さいと非極性基材への付着力や凝集力が劣り、200,000より大きいと粘度増加により作業性や溶剤への溶解性、他樹脂との相溶性が低下する

。

【0030】

尚、重量平均分子量の測定法としては、公知の方法、例えばGPC法、光散乱法等により求めることができるが、本発明における分子量は、GPC法で測定した分子量である。また、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体のグラフト重量%はアルカリ滴定法により求められるが、誘導体が酸基を持たないエステル等の場合は、FT-IRにより求められる。本発明では、グラフト重量%をアルカリ滴定法が適用可能である場合にはアルカリ滴定法で求め、そうでない場合にはFT-IRにより求める。

【0031】

本発明の変性プロピレン系ランダム共重合体組成物は非極性基材用の接着剤、プライマー、塗料用バインダー樹脂、インキ用バインダー樹脂として使用でき、溶液、粉末、シート等、用途に応じた形態で使用できる。また、その際に必要に応じて添加剤、例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、無機充填剤等を配合できる。溶液として使用する場合、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン等の脂肪族溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系溶剤、あるいは前記の溶剤の混合物が使用できるが、環境問題の観点から芳香族溶剤を使用しないことが望ましく、特にシクロヘキサン系脂肪族溶剤とエステル系あるいはケトン系溶剤の混合物を使用することが好ましい。

【0032】

本発明の樹脂を使用する際の熱処理条件としては、170～180℃程度の高温下でフィルムにラミネートしたり、溶液状態でスプレー、刷毛塗り、バーコーティング等で塗布した後、80～100℃程度の温度で乾燥、焼付を行ったり、そのまま室温で乾燥して使用することもできる。

【0033】

接着剤、インキ用バインダー樹脂用途では、ポリエチレン、ポリプロピレン等の非極性基材だけでなく、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等の極性基材を併用することもあるが、本発明の樹脂はこのような極性基材への付着性も有することから同用途にも適する。

【0034】

同様にプライマー、塗料用バインダー樹脂として用いる場合も上塗り塗料やクリアーとの付着性に優れるため、同用途にも適する。

【0035】

塗料、インキ用バインダーとして用いる場合は必要に応じてウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、硝化綿等の他樹脂をブレンドしてもよい。

【実施例】

【0036】

次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0037】

〔実施例1〕 メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体(MFR=2.0g/10min、Tm=125℃)をバレル温度350℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、190℃における熔融粘度が約2000mPa・sのプロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂100gを、攪拌機、冷却管、及び滴下ロートを取りつけた四つ口フラスコ中で、トルエン400g中に加熱溶解させた後、系の温度を110℃に保持して攪拌しながらジクミルパーオキサイド1gを滴下し、その後1時間減成処理した。次に無水イタコン酸5g、過酸化ベンゾイル2.0gをそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温に冷却させた後、反応物を大

量のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量が75,000、無水イタコン酸のグラフト重量が4.1重量%の変性ポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0038】

〔実施例2〕 メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体(MFR=7.0g/10min、 $T_m=125^{\circ}\text{C}$)100重量部、無水マレイン酸8重量部、メタクリル酸メチル10重量部、ジクミルパーオキサイド3重量部を、 180°C に設定した二軸押出機を用いて反応した。押出機内にて脱気も行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリプロピレン樹脂は、重量平均分子量が95,000、無水マレイン酸のグラフト重量が5.7重量%、メタクリル酸メチルのグラフト重量が6.4重量%であった。

【0039】

〔実施例3〕 メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体(重量平均分子量55,000、 $T_m=70^{\circ}\text{C}$)100重量部、無水マレイン酸8重量部、メタクリル酸ステアрил8重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド3重量部を 180°C に設定した二軸押出機を用いて反応した。押出機内にて脱気も行い、残留する未反応物を除去した。得られた変性ポリプロピレン樹脂組成物の重量平均分子量は58,000、無水マレイン酸のグラフト重量は6.1重量%、メタクリル酸ステアрилのグラフト重量は6.2重量%であった。

【0040】

〔実施例4〕 メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体(重量平均分子量55,000、 $T_m=70^{\circ}\text{C}$)100g、トルエン400gを攪拌機、冷却管、及び滴下ロートを取りつけた四つ口フラスコ中に入れ、系の温度を 110°C に保持して加熱溶解した後、無水マレイン酸14g、アクリル酸8g、メタクリル酸シクロヘキシル8g、メタクリル酸トリデシル9g、過酸化ベンゾイル3.5gをそれぞれ3時間かけて滴下し、さらに1時間反応させた。反応後、室温に冷却させた後、反応物を大量のアセトン中に投入して精製し、重量平均分子量が62,000、無水マレイン酸のグラフト重量が7.2重量%、アクリル酸のグラフト重量が4.9重量%、メタクリル酸シクロヘキシルのグラフト重量が4.6重量%、メタクリル酸トリデシルのグラフト重量が5.2重量%の変性ポリプロピレン樹脂組成物を得た。

【0041】

〔比較例1~4〕 実施例1~4において、メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体のかわりにチーグラ・ナッタ触媒を用いて製造したプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン成分68モル%、エチレン成分8モル%、ブテン成分24モル%、重量平均分子量50,000、 $T_m=70^{\circ}\text{C}$)を原料樹脂として、同様の変性反応を行った。

【0042】

上記、実施例1~4、比較例1~4で得られた変性ポリプロピレン樹脂組成物について15重量%トルエン溶液を調製し、以下の試験を行った。

【0043】

〔試験方法〕

〈試験1：溶剤溶解性試験〉 上記トルエン溶液の、1週間経過後の溶液性状を観察した。結果を表1に示す。

・評価基準

○：沈殿が生じておらず、ツブが見られない

△：若干の沈殿及び／又はツブの発生が認められる

×：ツブの発生が著しい、又は、不溶、又は、2層分離

〈試験2：接着強度試験〉

・ポリプロピレン、PET

表面処理が施されていない二軸延伸ポリプロピレンフィルム又はPETフィルムに#16のマイヤーバーを用いて上記トルエン溶液を塗布し、室温で24時間乾燥した。乾燥後

、塗布していない二軸延伸ポリプロピレンフィルム又はPETフィルムと重ね合わせ、No. 276 ヒートシールテスター（安田精機製作所）を用いて 1.5 kgf/cm^2 、 110°C 、3 秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を 15 mm 幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて 100 mm/min で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3 回試験を行って、その平均値を結果とした。結果を表 1 に示す。

・アルミ箔

圧延油処理が施されていないアルミ箔に # 16 のマイヤーバーを用いて上記トルエン溶液を塗布し、室温で 24 時間乾燥した。乾燥後、無延伸ポリプロピレンフィルムと重ね合わせ、No. 276 ヒートシールテスター（安田精機製作所）を用いて 1.5 kg/cm^2 、 200°C 、1 秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を 15 mm 幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて 100 mm/min で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3 回試験を行って、その平均値を結果とした。結果を表 1 に示す。

【0044】

〈試験 3：タック性試験〉

・指タック試験

表面処理が施されていない二軸延伸ポリプロピレンフィルムに # 16 のマイヤーバーを用いて上記トルエン溶液を塗布し、室温で 24 時間乾燥した。乾燥後、塗布面が重なるようにフィルムを折り曲げ、指で軽く押さえた後で引き剥がし、その剥がれやすさからタックを評価した。結果を表 1 に示す。

・評価基準

無：指を離した直後にフィルムが乖離し、タックは認められない。

弱：指を離した後、一呼吸置いてフィルムが乖離する。

中：指を離した後、数秒後にフィルムが乖離する。

強：指を離した後、10 秒以上経過してもフィルムが乖離しない。

・加温加熱タック試験

表面処理が施されていない二軸延伸ポリプロピレンフィルムに # 16 のマイヤーバーを用いて上記トルエン溶液を塗布し、室温で 24 時間乾燥した。乾燥後、塗布していない二軸延伸ポリプロピレンフィルムと重ね合わせ、 30 gf/cm^2 の荷重を加え、10% RH 以下、 50°C の雰囲気下に保管した。24 時間経過後、重ね合わせたフィルムを剥がし、その剥がれやすさからタックを評価した。

・評価基準

無：剥がす際に引っ掛かりが全く無い。

弱：剥がす際に若干の引っ掛かりが生じる。

中：剥がす際に引っ掛かりが生じ、上述のヒートシール強度試験と同様に試験片を細断し引っ張り試験機にて引っ張ると、 100 gf 以上の剥離強度を示す。

強：剥がす際に強い引っ掛かりが生じ、上述のヒートシール強度試験と同様に試験片を細断し引っ張り試験機にて引っ張ると、 200 gf 以上の剥離強度を示す。

【0045】

〈試験 4：プライマー試験〉

上記トルエン溶液を超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚が 10 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下となるようにスプレー塗布し、 80°C で 30 分間乾燥を行った。次に 2 液型上塗り白塗料を乾燥被膜厚が 45 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下となるようスプレー塗布し、15 分室温に静置した後、 90°C で 30 分間焼付を行った。試験片を室温で 3 日間静置した後、上記の塗料試験と同様の試験を行った。結果を表 2 に示す。

・付着性

塗面上に 2 mm 間隔で素地に達する 100 個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて 180 度方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐湿性

40°C の温水に塗装板を 240 時間浸漬した後、塗面上に 2 mm 間隔で素地に達する 1

00個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガソリン性

各塗膜表面に素地に達するスクラッチ(×印)をカッターナイフで入れ、ガソリンに浸漬し塗膜の状態を目視にて観察した。

〈試験5:インキ試験〉

上記トルエン溶液130gと二酸化チタン20gをサンドミルで3時間練肉した後、#3ザーンカップで25~30秒/20℃の粘度になるようにトルエンで希釈しインキを調整した。得られたインキについて、粘着テープ剥離試験とヒートシール試験を行った。結果を表2に示す。

・粘着テープ剥離試験

調製したインキを、#14のマイヤーバーを用いて未処理ポリプロピレンフィルム(以下、未処理PP)に塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープをインキ塗工面に貼り付け、弱剥離及び強剥離した時の塗工面の状態を調べた。

・評価基準

良好:剥がれが全くない状態

不良:剥がれがある状態

・ヒートシール試験

粘着テープ剥離試験と同様な方法で未処理PPにインキを塗工し、24時間室温で乾燥した後、塗工面を重ね合わせ、No.276ヒートシールテスター(安田精機製作所)を用いて1.5kg/cm²、110℃、3秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を15mm幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて100mm/minで引き剥がし、その剥離強度を測定した。3回試験を行って、その平均値を結果とした。

【0046】

【表1】

	溶剤溶解性試験		接着強度試験 (gf/15mm)			タック性試験	
	20℃	5℃	PP	PET	アルミ	指タック	加温加熱
実施例1	○	×	840	700	1250	無	弱
実施例2	○	△	850	700	1320	無	無
実施例3	○	○	950	800	1400	無	無
実施例4	○	△	880	720	1050	無	無
比較例1	○	×	370	320	560	中	強
比較例2	△	×	520	500	670	弱	強
比較例3	○	△	600	420	800	無	強
比較例4	○	△	400	400	720	無	中

【0047】

【表 2】

	プライマー試験			インキ試験		
	付着性	耐水性	耐ガソリン性	テープ剥離		ヒートシール
				弱剥離	強剥離	
実施例 1	100/10 0	100/10 0	2 時間浸漬後異常なし	良好	良好	590
実施例 2	100/10 0	100/10 0	2 時間浸漬後異常なし	良好	良好	650
実施例 3	100/10 0	100/10 0	2 時間浸漬後異常なし	良好	良好	780
実施例 4	100/10 0	100/10 0	2 時間浸漬後異常なし	良好	良好	700
比較例 1	90/100	80/100	1 時間浸漬後塗膜剥離	不良	不良	360
比較例 2	100/10 0	100/10 0	1 時間浸漬後塗膜剥離	良好	良好	410
比較例 3	100/10 0	100/10 0	2 時間浸漬後異常なし	良好	良好	550
比較例 4	95/100	95/100	1 時間浸漬後塗膜剥離	良好	不良	550

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

非極性基材、特に難付着性あるいは表面処理されていない非極性基材に対しても優れた付着性を有し、かつ無タック、芳香族及び非芳香族溶剤への溶解性、他樹脂との相溶性が良好であるといった特質を兼ね備えた樹脂を提供する。

【解決手段】

メタロセン系触媒の共存下に得られたことを特徴とする融点 5 0 ～ 1 3 0 ℃ のプロピレン系ランダム共重合体が、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体でグラフト変性された重量平均分子量が 1 5, 0 0 0 ～ 2 0 0, 0 0 0 の変性プロピレン樹脂であり、かつこの組成物中に不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体が、0. 2 ～ 5 0 重量％含有されていることを特徴とする変性ポリプロピレン樹脂組成物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 5 2 4 6 8
受付番号	5 0 4 0 0 3 1 6 6 7 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 2月26日

特願 2 0 0 4 - 0 5 2 4 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 2 3 6 8 0 5 9]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区五番町 5 番地 1

氏 名

日本製紙ケミカル株式会社